

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

IN RE APPLICATION OF: Patrick GLOECKNER, et al.

SERIAL NO: NEW APPLICATION

FILED: HEREWITH

FOR: ADHESION PROMOTER ADDITIVE COMPRISING AN UNSATURATED, AMORPHOUS POLYESTER

**REQUEST FOR PRIORITY**

COMMISSIONER FOR PATENTS  
ALEXANDRIA, VIRGINIA 22313

SIR:

Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number , filed , is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.

Full benefit of the filing date(s) of U.S. Provisional Application(s) is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e). Application No. Date Filed

Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NUMBER</u>	<u>MONTH/DAY/YEAR</u>
Germany	102 42 265.6	September 12, 2002

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

are submitted herewith

will be submitted prior to payment of the Final Fee

were filed in prior application Serial No. filed

were submitted to the International Bureau in PCT Application Number  
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

(A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. filed ; and

(B) Application Serial No.(s)  
 are submitted herewith  
 will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,  
MAIER & NEUSTADT, P.C.

  
Norman F. Oblon

Registration No. 24,618

Customer Number

**22850**

Tel. (703) 413-3000  
Fax. (703) 413-2220  
(OSMMN 05/03)

Kirsten A. Grüneberg, Ph.D.  
Registration No. 47,297

# BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



## Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

**Aktenzeichen:** 102 42 265.6

**Anmeldetag:** 12. September 2002

**Anmelder/Inhaber:** Degussa AG, Düsseldorf/DE

**Bezeichnung:** Haftungsverbessernder Zusatz aus einem ungesättigten, amorphen Polyester

**IPC:** C 09 D 5/12

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**

München, den 10. Dezember 2002  
**Deutsches Patent- und Markenamt**  
**Der Präsident**  
Im Auftrag

Wehner

**Haftungsverbessernder Zusatz aus einem ungesättigten, amorphen Polyester**

Die Erfindung betrifft einen haftungsverbessernden Zusatz aus einem ungesättigten, amorphen Polyester sowie die Verwendung von ungesättigten, amorphen Polyester als  
5 haftungsverbessernder Zusatz.

Ungesättigte Polyesterharze (UP-Harze) sind bekannt. Sie werden durch Kondensation von gesättigten und ungesättigten Dicarbonsäuren oder deren Anhydriden mit Diolen hergestellt. Ihre Eigenschaften hängen weitgehend von Art und Mengenverhältnis der Ausgangsstoffe ab.

10 Als Träger der polymerisationsfähigen Doppelbindungen werden meist  $\alpha$ ,  $\beta$ -ungesättigte Säuren verwendet, in erster Linie Maleinsäure bzw. deren Anhydrid oder Fumarsäure; ungesättigte Diole sind von untergeordneter Bedeutung. Je höher der Gehalt an Doppelbindungen, d. h. je kürzer der Abstand der Doppelbindungen in den Kettenmolekülen ist, um so reaktiver ist das Polyesterharz. Es polymerisiert sehr rasch unter starker Wärmeentwicklung und hoher Volumenschrumpfung zu einem hochvernetzten und daher verhältnismäßig sprödem Endprodukt. Man „verdünt“ deshalb die reaktionsfähigen Doppelbindungen im Polyestermolekül durch Einkondensieren gesättigter aliphatischer oder aromatischer Dicarbonsäuren. Als Alkoholkomponenten werden geradkettige und/oder  
15 verzweigte Diole verwendet. Die einzelnen UP-Harztypen unterscheiden sich nicht nur durch die zu ihrer Herstellung verwendeten Komponenten sondern auch durch das Mengenverhältnis von gesättigten zu ungesättigten Säuren, das die Vernetzungsdichte bei der Polymerisation bestimmt, den Kondensationsgrad, d. h. die Molmasse, die Säure- und OH-Zahl, d. h. die Art  
20 der Endgruppen in den Kettenmolekülen, den Monomergehalt, die Art der Zusätze (Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, VOL A21, S. 217 ff., 1992).

UP-Harze auf Basis von Dicidol als Diolkomponente sind z. B. bekannt aus DE 924 889, DE 953 117, DE 22 45 110, DE 27 21 989, EP 114 208, EP 934 988.

30 Der Einsatz von ungesättigten Polyesterharzen zur Verbesserung der Haftung ist z. B. aus DE 24 09 800, EP 114 208 und EP 934 988 bekannt.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, einen haftverbessernden Zusatz zu finden, der Eigenschaften von Beschichtungsstoffen wie z.B. die Haftung von Beschichtungsstoffen verbessert und gleichzeitig hohen Korrosionsschutz, hohe Härte, verbesserten Glanz und Feststoffgehalt sowie geringeren Volumenschrumpf bei vernetzten Systemen aufweist.

5

Gegenstand der Erfindung ist ein haftungsverbessernder Zusatz bestehend aus mindestens einem ungesättigten, amorphen Polyester, im Wesentlichen enthaltend mindestens eine  $\alpha$ ,  $\beta$ -ungesättigte Dicarbonsäurekomponente und eine Alkoholkomponente, dadurch gekennzeichnet,

10 dass die Alkoholkomponente aus einem Dicidolgemisch der isomeren Verbindungen 3,8-Bis(hydroxymethyl)tricyclo [5.2.1.0<sup>2,6</sup>]decan, 4,8-Bis(hydroxymethyl)tricyclo [5.2.1.0<sup>2,6</sup>]decan und 5,8-Bis(hydroxymethyl)tricyclo [5.2.1.0<sup>2,6</sup>]decan besteht, wobei jedes Isomere zu einem Anteil von 20 bis 40 % in dem Gemisch enthalten sein kann und die Summe der drei Isomeren 90 bis 100 % ergibt,

15 und das Gemisch mindestens zu 5 % in der Alkoholkomponente des Polyesters vorhanden ist.

Weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von ungesättigten, amorphen Polyester, im Wesentlichen enthaltend mindestens eine  $\alpha$ ,  $\beta$ -ungesättigte Dicarbonsäurekomponente und eine Alkoholkomponente, dadurch gekennzeichnet, dass die

20 Alkoholkomponente aus einem Dicidolgemisch der isomeren Verbindungen 3,8-Bis(hydroxymethyl)tricyclo [5.2.1.0<sup>2,6</sup>]decan, 4,8-Bis(hydroxymethyl)tricyclo [5.2.1.0<sup>2,6</sup>]decan und 5,8-Bis(hydroxymethyl)tricyclo [5.2.1.0<sup>2,6</sup>]decan besteht, wobei jedes Isomere zu einem Anteil von 20 bis 40 % in dem Gemisch enthalten sein kann und die Summe der drei Isomeren 90 bis 100 % ergibt, und das Gemisch mindestens zu 5 % in der

25 Alkoholkomponente des Polyesters vorhanden ist, als haftungsverbessernder Zusatz.

Es hat sich gezeigt, dass eine universelle Verträglichkeit dieses Zusatzes mit weiteren Bestandteilen von Beschichtungsstoffen und/oder Klebstoffen und/oder Dichtmassen besteht. Beispielsweise können die haftungsverbessernden Zusätze gemischt werden mit

30 Polyacrylaten, Polyolefinen, gesättigten und/oder ungesättigten Polyestern und Copolyestern, Cellulosenitrat, Phenol- und/oder Melamin-Formaldehydharzen, Phenolharzen, Alkydharzen,

acylierten Polyester, Polyamiden, Phenol- bzw. Keton-Formaldehydharzen, Ketonharzen, Polyurethanen Polyharnstoffen, Epoxidharzen, Polyvinylchlorid und seinen Derivaten, wie Co- und Terpolymere, Polyvinylalkohole, PVDF, Polyethern, Siliconharzen, Chlorkautschuk, Cyclokautschuk, Celluloseacetobutyrat.

5

Die haftungsverbessernden Zusätze können z.B. als Bindemittel in Spachtelmassen eingesetzt werden und dort durch oxidative Trocknung oder durch Radikalreaktion korrosionsbeständige Schichten bilden. Die gute Haftung und die Möglichkeit, Vernetzungsreaktionen einzugehen, prädestinieren die erfindungsgemäßen Harze für den Korrosionsschutz. Neben der Erhöhung der Haftung wird außerdem die Zwischenschichthaftung zu darüber liegenden und darunter liegenden Grenzschichten verbessert. Ein weiterer Vorteil der erfindungsgemäßen Harze ist die hohe Hydrolysebeständigkeit. Beschichtungsstoffe die einen erfindungsgemäßen Zusatz enthalten zeichnet außerdem ein hoher Glanz und ein guter Verlauf aus.

In Spritzlacken wird zudem die Spritznebelaufnahme signifikant erhöht.

15

Die haftungsverbessernden Zusätze werden mit den o. g. Polymeren in wässrigen, lösemittelhaltigen (normal, medium, high, very high solids) und/oder lösemittelfreien (Pulver und/oder flüssig) wärmehärtbaren, strahlenhärtbaren, lufttrocknenden (oxidativ und physikalisch) Beschichtungsstoffen, Spachtel- und/oder Dichtmassen und Klebstoffen eingesetzt und sind als Modifizierungsharz geeignet für Primer, Füller, Basislacke, Einschichtdecklacke, Klarlacke, Klebstoffe, Dichtmassen, Straßenmarkierungsfarben, Korrosionsschutzanstrichen.

20 Im Folgenden werden die erfindungsgemäßen haftungsverbessernden Zusätze aus dem ungesättigten, amorphen Polyester näher beschrieben

25 Die erfindungsgemäßen ungesättigten, amorphen Polyesterharze werden durch Umsetzung der Alkoholkomponente und der Säurekomponente erhalten.

30 Als Alkoholkomponente wird erfindungsgemäß ein Dicidolgemisch der isomeren Verbindungen 3,8-Bis(hydroxymethyl)tricyclo [5.2.1.0<sup>2,6</sup>]decan, 4,8-

Bis(hydroxymethyl)tricyclo [5.2.1.0<sup>2,6</sup>]decan und 5,8-Bis(hydroxymethyl)tricyclo [5.2.1.0<sup>2,6</sup>]decan eingesetzt, wobei jedes Isomere zu einem Anteil von 20 bis 40 % in dem Gemisch enthalten sein kann und die Summe der drei Isomeren 90 bis 100 %, bevorzugt 95 bis 100 %, ergibt, und das Gemisch mindestens zu 5 % in der Alkoholkomponente des 5 Polyesters vorhanden ist, eingesetzt. Der Isomergehalt des Dicidolgemisches kann qualitativ und quantitativ z. B. durch GC-Analyse oder quantitativ durch Trennung mittels präparativer GC oder HPLC und anschließender NMR-Spektroskopie bestimmt werden. Alle entsprechenden Isomeren des Dicidols in 9-Stellung sind genau so geeignet, aber auf Grund der Spiegelsymmetrie von den o. g. Isomeren, wie auch die cis- und trans-Isomeren, unter 10 normalen, praxisbezogenen Umständen nicht unterscheidbar.

Außerdem kann das Dicidolgemisch bis zu 10 % weitere Isomere des Dicidol und/oder trimere und/oder höhere isomere Diole des Diels-Alder-Umsetzungsproduktes aus Cyclopentadien enthalten. Bevorzugt besteht die Alkoholkomponente aus 20 %, aus 50 %, 15 bevorzugt aus 90 %, besonders bevorzugt aus 100 % Dicidolgemisch, wobei dieses besonders bevorzugt 95 bis 100 % der oben genannten drei isomeren Verbindungen enthält.

Neben dem Dicidolgemisch kann die Alkoholkomponente weitere lineare und/oder verzweigte, aliphatische und/oder cycloaliphatische und/oder aromatische Diole und/oder 20 Polyole enthalten. Bevorzugt werden als zusätzliche Alkohole Ethylenglykol, 1,2- und/oder 1,3-Propandiol, Diethylen-, Dipropylen-, Triethylen-, Tetraethylenglykol, 1,2- und/oder 1,4-Butandiol, 1,3-Butylethylpropandiol, 1,3-Methylpropandiol, 1,5-Pentandiol, Cyclohexandimethanol, Glycerin, Hexandiol, Neopentylglycol, Trimethylolethan, Trimethylolpropan und/oder Pentaerythrit sowie Bisphenol A, B, C, F, Norbornylenglykol, 25 1,4-Benzylidimethanol und -ethanol, 2,4-Dimethyl-2-ethylhexan-1,3-diol eingesetzt.

Die erfindungsgemäßen ungesättigten, amorphen Polyesterharze enthalten als Ausgangssäurekomponente mindestens eine  $\alpha$ ,  $\beta$ -ungesättigte Dicarbonsäure. Bevorzugt enthalten die ungesättigten Polyesterharze Citracon-, Fumar-, Itacon-, Malein- und/oder Mesaconsäure.

Monocarbonsäuren und/oder Dicarbonsäuren und/oder Polycarbonsäuren enthalten sein, wie z. B. Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, 1,4-Cyclohexandicarbonsäure, Bernsteinsäure, Sebazinsäure, Methyltetra-, Methylhexahydrophthalsäure, Hexahydrophthalsäure, Tetrahydrophthalsäure, Dodecandisäure, Adipinsäure, Azelainsäure, 5 Isononansäure, 2-Ethylhexansäure, Pyromellitsäure und/oder Trimellitsäure. Bevorzugt sind Phthalsäure, Hexahydrophthalsäure, Tetrahydrophthalsäure, Adipin- und/oder Azelainsäure.

Die Säurekomponente kann teilweise oder vollständig aus Anhydriden und/oder Alkylestern, bevorzugt Methylestern, bestehen.

10

Im Allgemeinen ist die Alkoholkomponente im Mol-Verhältnis von 0,5 bis 2,0 zu 1 zur Säurekomponente enthalten, bevorzugt 0,8 bis 1,5 zu 1. Besonders bevorzugt findet die Umsetzung der Alkoholkomponente im Mol-Verhältnis von 1,0 bis 1,1 zu 1 zur Säurekomponente statt.

15

Die erfindungsgemäßen ungesättigten, amorphen Polyester können eine Säurezahl zwischen 1 und 200 mg KOH/g, bevorzugt zwischen 1 und 100, besonders bevorzugt zwischen 1 und 50 mg KOH/g sowie eine OH-Zahl zwischen 1 und 200 mg KOH/g, bevorzugt zwischen 1 und 100, besonders bevorzugt zwischen 1 und 50 mg KOH/g aufweisen.

20

Der Tg der erfindungsgemäßen ungesättigten, amorphen Polyester variiert von -30 bis +80 °C, bevorzugt -20 bis +50 °C, besonders bevorzugt -10 bis +40 °C.

25

In einer bevorzugten Ausführungsform I bestehen die erfindungsgemäßen gesättigten Polyester (UP-Harze) aus einer Alkoholkomponente mit mindestens 90 %, bevorzugt 95 %, besonders bevorzugt zu 100 % des Dicidolgemisches der isomeren Verbindungen 3,8-Bis(hydroxymethyl)tricyclo [5.2.1.0<sup>2,6</sup>]decan, 4,8-Bis(hydroxymethyl)tricyclo [5.2.1.0<sup>2,6</sup>]decan und 5,8-Bis(hydroxymethyl)tricyclo [5.2.1.0<sup>2,6</sup>]decan und aus Fumarsäure und/oder Maleinsäure (anhydrid). In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform II enthalten 30 die Polyester die o. g. Ausgangskomponenten wie unter I, aber zusätzlich eine weitere Säure ausgewählt aus Adipinsäure oder Phthalsäure(anhydrid), wobei das Verhältnis der α, β-

ungesättigten zur zusätzlichen Säure von 2 zu 1 bis 1 zu 4 variieren kann. Bevorzugt werden Verhältnisse von ca. 1 zu 1 bis 1 zu 2. Diese Polyester weisen allgemein Säurezahlen von 1 bis 200 mg KOH/g, bevorzugt 1 - 100 mg KOH/g, besonders bevorzugt 1 - 50 mg KOH/g, OH-Zahlen von 1 bis 200 mg KOH/g, bevorzugt 1 - 100 mg KOH/g, besonders bevorzugt 5 1 - 50 mg KOH/g und einen Tg von -30 bis +80 °C, bevorzugt -20 bis +50 °C, besonders bevorzugt -10 bis +40 °C auf.

Die erfindungsgemäßen Polyester können auch Hilfs- und Zusatzstoffe ausgewählt aus Inhibitoren, Wasser und/oder organischen Lösemitteln, Neutralisationsmitteln, grenzflächen- 10 aktiven Substanzen, Sauerstoff- und/oder Radikalfängern, Katalysatoren, Lichtschutzmitteln, Farbaufhellern, Photosensibilisatoren, Thixotropiermitteln, Hautverhinderungsmitteln, Entschäumern, Antistatika, Eindickungsmitteln, thermoplastischen Additiven, Farbstoffen, Pigmenten, Brandschutzausrüstungen, internen Trennmitteln, Füllstoffen und/oder Treibmitteln, enthalten.

15

Hergestellt werden die erfindungsgemäßen Polyester durch (halb)kontinuierliche oder diskontinuierliche Veresterung und Kondensation der Ausgangssäuren und -alkohole in einstufiger oder zweistufiger Fahrweise.

## 20 Beispiele

Ausgangskomponente Dicidolgemisch (Anspruch 1) im Isomerverhältnis von annähernd 1 : 1 : 1

### 25 Beispiel 1

Dodecandisäure und Fumarsäure (Verhältnis 0,6 : 0,4) werden mit Dicidol im Verhältnis 1 : 1,05 bei 180 °C in Stickstoffatmosphäre zur Reaktion gebracht bis eine Säurezahl von 24 mg KOH/g und eine OH-Zahl von 34 mg KOH/g erreicht ist. Hierzu wird zunächst die Fumarsäure mit Dicidol über eine Stunde verestert und dann die Dodecandisäure zugesetzt.

30  $M_n = 2200 \text{ g/mol}$   $M_w = 5500 \text{ g/mol}$ , Glasübergangstemperatur 4 °C.

**Beispiel 2**

Adipinsäure und Maleinsäure (Verhältnis 1 : 1) werden mit Dicidol im Verhältnis 1 : 1,05 bei 180 °C in Stickstoffatmosphäre zur Reaktion gebracht bis eine Säurezahl von 26 mg KOH/g und eine OH-Zahl von 37 mg KOH/g erreicht ist. Hierzu wird zunächst die Maleinsäure mit 5 Dicidol über eine Stunde verestert und dann die Adipinsäure zugesetzt.  $M_n = 1800 \text{ g/mol}$   $M_w = 4300 \text{ g/mol}$ , Glasübergangstemperatur 12 °C.

**Anwendungsbeispiele**

10

**Anwendungsbeispiel 1**

In einem roten Korrosionsschutzlack auf Basis eines löslichen VC-Copolymeren werden jeweils 5 Gew.-% des Bindemittels durch die erfindungsgemäßen Harze nach Beispiel 1 und 2 15 in Form ihrer 60%igen Lösungen in Xylol ersetzt. Die ursprüngliche schlechte Haftung auf verzinkten Blechen, gemessen als Gitterschnittkennwert „G5“ wird durch die Zusätze zu den sehr guten Werten von jeweils „G0“ verbessert.

**Rezepturen:**

	1	2	3
Vilit ® MB 30	13,4	13,1	13,1
Hordaresin NP 70	9,2	9,0	9,0
Vestinol ® AH	4,1	4,0	4,0
Araldit ® GY 250	0,5	0,5	0,5
25 Butylacetat	2,0	2,0	2,0
Xylol	13,3	13,0	13,0
Solvesso ® 100	12,6	12,2	12,2
Haftharz nach Beispiel 1 – 60%ig in Xylol	-	2,2	-
Haftharz nach Beispiel 2 – 60%ig in Xylol	-	-	2,2
30 Thixotrol ® ST 10%ig in Xylol	9,2	9,0	9,0
Perenol ® F 1	0,3	0,3	0,3

Bayfferox ® 130	5,1	5,0	5,0
Zinkoxid Harzsiegel S – NT	2,3	2,3	2,3
Blanc fixe N	14,0	13,7	13,7
Micro Talk AT 1	14,0	13,7	13,7

5

---

<b>100,0</b>	<b>100,0</b>	<b>100,0</b>
--------------	--------------	--------------

Untergrund: verzinkter Strahl

10 Schichtdicke (trocken): ca. 30 µm

Trocknung: 24 h Raumtemperatur

15 Gitterschnittwert [Gt]:

Rezeptur 1: 5

Rezeptur 2: 0

Rezeptur 3: 0

20

### Anwendungsbeispiel 2

In einem weißen Korrosionsschutzlack auf Basis von Chlorkautschuk werden jeweils 5 Gew.-% des Bindemittels durch die erfindungsgemäßen Harze nach Beispiel 1 und 2 in 25 Form ihrer 60%igen Lösungen in Xylol ersetzt. Diese Zusätze verbessern die Haftung derartiger Lacke auf unvorbehandeltem Stahl, verzinktem Stahl und Aluminium signifikant.

<u>Rezepturen:</u>	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>
--------------------	----------	----------	----------

30 Pergut ® S 10	24,0	22,8	22,8
Xylol	43,2	42,1	42,1
Vestinol ® AH	7,6	7,2	7,2

Edenol ® D 81	1,5	1,4	1,4
TiO <sub>2</sub> Kronos ® 2059	23,7	23,7	23,7
Haftharz nach Beispiel 1 - 60%igen Xylol	-	2,8	-
Haftharz nach Beispiel 2 - 60%igen Xylol	-	-	2,8

5

---

100,0	100,0	100,0
-------	-------	-------

Schichtdicke: 25 – 30 µm

Trocknung: 24 Raumtemperatur

<u>Untergrund</u>	<b>Stahl</b>	<b>verzinkter Stahl</b>	<b>Aluminium</b>
Rezeptur 1	Gt5	Gt3	Gt5
Rezeptur 2	Gt0	Gt0	Gt0
Rezeptur 3	Gt0	Gt0	Gt0

### Anwendungsbeispiel 3

20

In einem weißen Einbrennlack auf Basis eines hydroxylgruppenhaltigen Polyacrylatharzes, vernetzt mit einem vollmethylveretharten Melaminharz werden jeweils 5 Gew.-% des Bindemittels durch die erfindungsgemäßen Haftharze nach Beispiel 1 und 2 in Form ihrer 60%igen Lösungen in Xylol ersetzt. Die in der O-Probe nur mäßige Haftung auf verzinktem Stahl wird signifikant verbessert.

<u>Rezepturen:</u>	1	2	3
Paraloid ® AT 410	43,0	40,5	40,5
Cymel ® 303	8,2	7,8	7,8
Methoxypropanol	5,3	5,1	5,1

Butanol	2,1	2,0	2,0
Dynapol ® Katalysator 1203	2,0	2,0	2,0
TiO <sub>2</sub> Kronos ® 2059	39,4	39,4	39,4
Haftharz nach Beispiel 1 - 60 %igen Xyol	-	3,2	-
5 Haftharz nach Beispiel 2 - 60 %igen Xyol	-	-	3,2

---

100,0	100,0	100,0
-------	-------	-------

10 Einbrennbedingungen: 30 min 130 °C

Untergrund: verzinkter Stahl

Schichtdicke (trocken): 25 – 30 µm

15 Gitterschnittwert [Gt]:

Rezeptur 1: 2 - 3

Rezeptur 2: 0 - 1

Rezeptur 3: 0

20

#### Anwendungsbeispiel 4

25 In einem weißen Einbrennlack auf Basis eines hydroxylgruppenhaltigen, gesättigten Polyesterharzes, vernetzt mit einem blockierten Polyisocyanat werden jeweils 5 Gew.-% des Bindemittels durch die erfindungsgemäßen Haftharze nach Beispiel 1 und 2 in Form ihrer 60%igen Lösungen in Xyol ersetzt. Die ursprüngliche mäßige Haftung auf verzinktem Stahl wird stark verbessert.

<u>Rezepturen:</u>	1	2	3
Dynapol ® H 905-07	42,5	40,3	40,3
5 VESTANAT ® B 1370	15,5	14,8	14,8
DBTL, 10%ig in Xylol	1,0	1,0	1,0
Xylol	4,1	4,0	4,0
Butylacetat	1,9	1,9	1,9
TiO <sub>2</sub> Kronos ® 2059	35,0	35,0	35,0
10 Haftharz nach Beispiel 1 - 60%igen Xyol	-	3,0	-
Haftharz nach Beispiel 2 - 60%igen Xyol	-	-	3,0
	<b>100,0</b>	<b>100,0</b>	<b>100,0</b>

15

Einbrennbedingungen: 15 min 170 °C

Untergrund: verzinkter Stahl

20 Schichtdicke (trocken): 25 – 30 µm

Gitterschnittwert [Gt]:

Rezeptur 1: 2 - 3

Rezeptur 2: 0 - 1

25 Rezeptur 3: 0

**Patentansprüche:**

1. Haftungsverbessernder Zusatz bestehend aus mindestens einem ungesättigten, amorphen Polyester, im Wesentlichen enthaltend mindestens eine  $\alpha$ ,  $\beta$ -ungesättigte Dicarbonsäurekomponente und eine Alkoholkomponente,  
5 dadurch gekennzeichnet,  
dass die Alkoholkomponente aus einem Dicidolgemisch der isomeren Verbindungen 3,8-Bis(hydroxymethyl)tricyclo [5.2.1.0<sup>2,6</sup>]decan, 4,8-Bis(hydroxymethyl)tricyclo [5.2.1.0<sup>2,6</sup>]decan und 5,8-Bis(hydroxymethyl)tricyclo [5.2.1.0<sup>2,6</sup>]decan besteht,  
10 wobei jedes Isomere zu einem Anteil von 20 bis 40 % in dem Gemisch enthalten sein kann und die Summe der drei Isomeren 90 bis 100 % ergibt,  
und das Gemisch mindestens zu 5 % in der Alkoholkomponente des Polyesters enthalten ist.
- 15 2. Haftungsverbessernder Zusatz nach Anspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass bis zu 10 % weitere Isomere des Dicidols und/oder trimere und/oder höhere isomere Diole des Diels-Alder-Umsetzungsproduktes aus Cyclopentadien enthalten sind.
- 20 3. Haftungsverbessernder Zusatz nach einem der vorherigen Ansprüche,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass die Säurekomponente zusätzlich aromatische und/oder aliphatische und/oder cyclo-aliphatische Monocarbonsäuren und/oder Dicarbonsäuren und/oder Polycarbonsäuren enthält.
- 25 4. Haftungsverbessernder Zusatz nach einem der vorherigen Ansprüche,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass die Säurekomponente teilweise oder ganz aus Anhydriden und/oder Alkylestern besteht.

5. Haftungsverbessernder Zusatz nach einem der vorherigen Ansprüche,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass die Alkoholkomponente weitere lineare und/oder verzweigte, aliphatische und/oder  
cycloaliphatische und/oder aromatische Diole und/oder Polyole enthält.

5

6. Haftungsverbessernder Zusatz nach einem der vorherigen Ansprüche,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass als  $\alpha$ ,  $\beta$ -ungesättigte Dicarbonsäure Citracon-, Fumar-, Itacon-, Malein- und/oder  
Mesaconsäure enthalten ist.

10

7. Haftungsverbessernder Zusatz nach einem der vorherigen Ansprüche,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass als zusätzliche Säuren Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, 1,4-Cyclohexandicarbonsäure, Bernsteinsäure, Sebazinsäure, Methyltetra-, Methylhexahydrophthalsäure, Hexahydrophthalsäure, Tetrahydrophthalsäure, Dodecandisäure, Adipinsäure, Azelainsäure, Pyromellitsäure und/oder Trimellitsäure, deren Säureanhydride und/oder Methylester enthalten sind sowie Isononansäure und 2-Ethylhexansäure.

15

8. Haftungsverbessernder Zusatz nach einem der vorherigen Ansprüche,

20

dadurch gekennzeichnet,  
dass als zusätzliche Alkohole Ethylenglykol, 1,2- und/oder 1,3-Propandiol, Diethylen, Dipropylen-, Triethylen-, Tetraethylenglykol, 1,2- und/oder 1,4-Butandiol, 1,3-Butyl-ethylpropandiol, 1,3-Methylpropandiol, 1,5-Pentandiol, Cyclohexandimethanol, Glycerin, Hexandiol, Neopentylglycol, Trimethylolethan, Trimethylolpropan und/oder Pentaerythrit, Bisphenol A, B, C, F, Norbornylenglykol, 1,4-Benzylidimethanol und –ethanol, 2,4-Dimethyl-2-ethylhexan-1,3-diol enthalten sind.

25

9. Haftungsverbessernder Zusatz nach einem der vorherigen Ansprüche,

30

dadurch gekennzeichnet,

dass die Alkoholkomponente mindestens zu 20 % aus den Isomeren gemäß Anspruch 1 oder 2 besteht.

10. Haftungsverbessernder Zusatz nach einem der vorherigen Ansprüche,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass die Alkoholkomponente mindestens zu 50 % aus den Isomeren gemäß Anspruch 1  
oder 2 besteht.

5

11. Haftungsverbessernder Zusatz nach einem der vorherigen Ansprüche,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass die Alkoholkomponente zu mindestens 90 % aus den Isomeren gemäß Anspruch 1  
oder 2 besteht.

10

12. Haftungsverbessernder Zusatz nach einem der vorherigen Ansprüche,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass die Alkoholkomponente zu 100 % aus den Isomeren gemäß Anspruch 1 oder 2  
besteht.

15

13. Haftungsverbessernder Zusatz nach einem der vorherigen Ansprüche,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass als  $\alpha$ ,  $\beta$ -ungesättigte Säurekomponente Fumarsäure und/oder Maleinsäure(anhydrid)  
enthalten sind.

20

14. Haftungsverbessernder Zusatz nach einem der vorherigen Ansprüche,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass als weitere Dicarbonsäurekomponente Adipinsäure und/oder Phthalsäure(anhydrid)  
enthalten sind.

25

15. Haftungsverbessernder Zusatz nach einem der vorherigen Ansprüche,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass die Alkoholkomponente im Mol-Verhältnis von 0,5 bis 2,0 zu 1 zur Säure-  
komponente enthalten ist.

30

16. Haftungsverbessernder Zusatz nach einem der vorherigen Ansprüche,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass die Alkoholkomponente im Mol-Verhältnis von 0,8 bis 1,5 zu 1 zur Säure-  
komponente enthalten ist.

5

17. Haftungsverbessernder Zusatz nach einem der vorherigen Ansprüche,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass die Alkoholkomponente im Mol-Verhältnis von 1,0 bis 1,1 zu 1 zur Säure-  
komponente enthalten ist.

10

18. Haftungsverbessernder Zusatz nach einem der vorherigen Ansprüche,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass dieser eine Säurezahl zwischen 1 und 200 mg KOH/g, bevorzugt zwischen 1 und  
100, besonders bevorzugt zwischen 1 und 50 mg KOH/g, aufweist.

15

19. Haftungsverbessernder Zusatz nach einem der vorherigen Ansprüche,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass dieser eine OH-Zahl zwischen 1 und 200 mg KOH/g, bevorzugt zwischen 1 und 100,  
besonders bevorzugt zwischen 1 und 50 mg KOH/g, aufweist.

20

20. Haftungsverbessernder Zusatz nach einem der vorherigen Ansprüche,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass Hilfs- und Zusatzstoffe enthalten sind.

25

21. Haftungsverbessernder Zusatz nach einem der vorherigen Ansprüche,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass Hilfs- und Zusatzstoffe, ausgewählt aus Inhibitoren, Wasser und/oder organischen  
Lösemitteln, Neutralisationsmitteln, grenzflächenaktiven Substanzen, Sauerstoff-  
und/oder Radikalfängern, Katalysatoren, Lichtschutzmitteln, Farbaufhellern, Photo-  
ensibilisatoren, Thixotropiermitteln, Hautverhinderungsmitteln, Entschäumern,  
Antistatika, Eindickungsmitteln, thermoplastischen Additiven, Farbstoffen, Pigmenten,

30

Brandchutzausrüstungen, internen Trennmitteln, Füllstoffen und/oder Treibmitteln, enthalten sind.

22. Haftungsverbessernder Zusatz nach einem der vorherigen Ansprüche,

5 dadurch gekennzeichnet,

dass die Alkoholkomponente aus mindestens 90 % Dicidolgemisch gemäß Anspruch 1 und/oder Anspruch 2 besteht und Fumarsäure und/oder Maleinsäure(anhydrid) im Diol-/Säure-Verhältnis 0,9 bis 1,1 zu 1 enthalten ist.

10 23. Haftungsverbessernder Zusatz nach einem der vorherigen Ansprüche,

dadurch gekennzeichnet,

dass zusätzlich Adipinsäure und/oder Phthalsäure(anhydrid) als Säurekomponente enthalten sind in einem Verhältnis  $\alpha$ ,  $\beta$ -ungesättigte zur zusätzlichen Säure von 3 zu 1 bis 1 zu 4, bevorzugt von 1 zu 1 bis 1 zu 2.

15

24. Verwendung von ungesättigten, amorphen Polyestern nach einem der vorherigen Ansprüche, im Wesentlichen enthaltend mindestens eine  $\alpha$ ,  $\beta$ -ungesättigte Dicarbonsäurekomponente und eine Alkoholkomponente, dadurch gekennzeichnet,

20

dass die Alkoholkomponente aus einem Dicidolgemisch der isomeren Verbindungen 3,8-Bis(hydroxymethyl)tricyclo [5.2.1.0<sup>2,6</sup>]decan, 4,8-Bis(hydroxymethyl)tricyclo [5.2.1.0<sup>2,6</sup>]decan und 5,8-Bis(hydroxymethyl)tricyclo [5.2.1.0<sup>2,6</sup>]decan besteht,

wobei jedes Isomere zu einem Anteil von 20 bis 40 % in dem Gemisch enthalten sein kann und die Summe der drei Isomeren 90 bis 100 % ergibt,

25

und das Gemisch mindestens zu 5 % in der Alkoholkomponente des Polyesters vorhanden ist, als haftungsverbessernder Zusatz.

25. Verwendung nach Anspruch 24,

dadurch gekennzeichnet,

30

dass als Ausgangskomponenten Verbindungen der Ansprüche 2 bis 23 enthalten sind.

26. Verwendung nach Anspruch 24 bis 25 als haftungsverbessernder Zusatz in Beschichtungsmitteln, die Wasser und/oder Lösemittel enthalten oder frei von organischen Lösemitteln und/oder Wasser sind.

5 27. Verwendung nach Anspruch 26 als haftungsverbessernder Zusatz in Beschichtungsmitteln ausgewählt aus Farben, Lacken, Lasuren, Straßenmarkierungen, Spachtelmassen, Pigmentpasten.

28. Verwendung nach Anspruch 27 als haftungsverbessernder Zusatz in Primern, Füllern, Basis-, Deck- und Klarlacken.

**Zusammenfassung:**

Die Erfindung betrifft einen haftungsverbessernden Zusatz aus einem ungesättigten, amorphen Polyester sowie die Verwendung von ungesättigten, amorphen Polyestern als  
5 haftungsverbessernder Zusatz.